

---

# Acción del tensioactivo catiónico HTAB en el tratamiento de la lana con peróxido de hidrógeno.

J. Gacén (1)

M. Caro (2)

## RESUMEN

Se ha estudiado la influencia de un pretratamiento con el tensioactivo catiónico N,N,N, Hexadecil trimetil amonio bromuro (HTAB) a diferentes pH en las características de las lanas blanqueadas con peróxido de hidrógeno en medio alcalino. Se ha observado que el pretratamiento con HTAB a diferentes pH conduce a lanas con menor solubilidad en urea-bisulfito y menor solubilidad en álcali que las pretratadas en las mismas condiciones en ausencia de este producto. Las lanas blanqueadas en presencia de HTAB presentan menor solubilidad en urea-bisulfito y mayor contenido de ácido cisteico que las blanqueadas en las mismas condiciones pero en ausencia de este producto. Los datos experimentales indican que el blanqueo con peróxido de hidrógeno en medio alcalino en presencia de HTAB favorece el ataque alcalino al enlace disulfuro y el ataque oxidante a este enlace.

## SUMMARY

The influence of a pretreatment with the cationic surfactant N, N, N Hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) on the characteristics of wools bleached with hydrogen peroxide in an alkaline medium has been studied at different pH. The pretreatment with HTAB at different pH results in wools with less solubility in urea-bisulphite and less alkali solubility than the pretreated ones under the same conditions without HTAB, wools bleached in presence of HTAB have less urea-bisulphite solubility and more content of cysteic acid than those bleached under the same conditions and no HTAB. Experimental data show that bleaching with hydrogen peroxide in an alkaline medium in presence of HTAB facilitates both the alkaline and oxidizing attack to the disulphide link.

(1) Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén. Sub-Director de este Instituto. Catedrático de "Polímeros Textiles" de la E.T.S.I.I. de Terrassa.

(2) Ing. Técnico. Montserrat Caro Silanes. Laboratorio de Polímeros Textiles de este Instituto.

## RESUME

On a étudié l'influence d'un prétraitement avec le surfactif cationique N,N,N Hexadécyl triméthyl-ammonium bromure (HTAB) à différents pH dans les caractéristiques des laines blanchies avec du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin. On a observé que le prétraitement avec de l'HTAB à différents pH mène à des laines à moindre solubilité dans l'urée-bisulfite et moindre solubilité alcaline que celles qui ont été prétraitées dans les mêmes conditions en absence de ce produit. Les laines blanchies en présence d'HTAB présentent une moindre solubilité dans l'urée-bisulfite et une plus grande teneur en acide cystéique que celles qui ont été blanchies dans les mêmes conditions, mais en absence de ce produit. Les données expérimentales indiquent que le blanchiment avec du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin en présence d'HTAB favorise l'attaque alcaline à la liaison disulfure et l'attaque oxydante à cette liaison.

## 1. INTRODUCCION

Parra y al. (1) han estudiado la reactividad del enlace disulfuro en la reacción de sulfitolisis de la lana previamente tratada con productos tensioactivos de diferente naturaleza. Estos autores observaron que el pretratamiento con una solución de laurilsulfato sódico (SLS) en medio ácido inhibe parcialmente la sulfitolisis de la lana; por otra parte, el tratamiento con un producto catiónico en medio alcalino (2) facilita la formación de lantionina.

Por su parte, Cegarra, Gacén y Caro (3) (4) han observado que un pretratamiento con SLS en medio ácido protege parcialmente a la lana del ataque al enlace disulfuro que se produce en un blanqueo posterior con peróxido de hidrógeno, tanto en medio ácido como en medio alcalino. La protección se extiende también al caso en el que el SLS se incorpora directamente al baño de blanqueo. En estos trabajos se indicaba que la acción protectora podría explicarse por el hecho de que a pH ácido, el SLS se fija sobre los iones  $-\text{NH}_3^+$  de la fibra ocasionando un aumento de la carga negativa neta de la proteína, de modo que se dificultaría el acceso del ión blanqueante y oxidante  $\text{HO}_2^-$  al enlace disulfuro.

Aplicando un razonamiento similar, cabe pensar que el pretratamiento con un tensioactivo catiónico en medio alcalino, o la incorporación directa de este producto al baño de blanqueo, puede facilitar el ataque al enlace disulfuro de la lana, ya que al fijarse sobre los grupos  $-\text{COO}^-$  se produciría un aumento de la carga positiva neta de la proteína, lo que facilitaría el acceso del ión  $\text{HO}_2^-$  al enlace disulfuro. En este caso entrarían en competencia dos reacciones; una de ellas conduciría a un mayor contenido de ácido cisteico en la lana blanqueada, mientras que la segunda conduciría a un aumento de la reticulación como consecuencia de haberse facilitado también el ataque alcalino al enlace disulfuro.

La confirmación de esta hipótesis de trabajo ayudaría a confirmar el modo de actuación de los productos tensioactivos aniónicos o catiónicos en el ataque oxidante que se produce en el blanqueo de la lana con peróxido de hidrógeno.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materia

Peinado de lana merina australiana cuyas características se indican: Finura 21,8  $\mu\text{m}$ ; tenacidad, 17,7 g/tex.; alargamiento a la rotura, 50,7%; solubilidad en álcali 14,0 %; solubilidad en urea bisulfito, 41,1%; contenido de ácido cisteico, 0,26%; pH del extracto acuoso, 7,5, grado de blanco, 38,4% e índice de amarillo, 30,5 %.

## 2.2 Productos químicos

- N,N,N Hexadecil trimetil amonio bromuro (HTAB) (Merck)
- Peróxido de hidrógeno (200 vol  $O_2/l$ , del 50% en peso) (Foret)
- Stabilizador C (Foret)
- Mojante RPD (Sandoz)

## 2.3 Pretratamientos de la lana con HTAB

La lana se trató con una solución 0,07 M (25,5 g/l) de HTAB (relación de baño 1/40), previamente ajustada al pH seleccionado, durante 1 hora a 50° C. A lo largo del tratamiento se procedió a agitación periódica; una vez transcurrido el tiempo indicado, la materia fué escurrida de modo que retuviese el 80% de su peso. A efectos de poder aislar los efectos producidos por el tensioactivo catiónico, la lana se trató también a los diferentes pH en ausencia de este producto.

## TRATAMIENTOS DE BLANQUEO

Después de escurridas, las lanas pretratadas con o sin HTAB, se blanquearon inmediatamente en una solución de peróxido de hidrógeno de 2 vol  $O_2/l$  (relación de baño 1/40) que contenía 4,5 g/l de ESTabilizador C e hidróxido sódico para ajustar el pH a los valores deseados, y 1g/l de Mojante RPD. El blanqueo se realizó a 50° C durante 6 horas.

La lana no pretratada fué sometida a un blanqueo en las condiciones indicadas y también a un blanqueo incorporando al baño HTAB de modo que su concentración era la misma que en los baños de pretratamiento.

## DETERMINACION DEL EFECTO DE BLANQUEO

El control de los baños de blanqueo se realizó según se ha indicado en un trabajo anterior (5). La degradación de la lana producida por los tratamientos previos y por el tratamiento de blanqueo se midió a través de la solubilidad en álcali (S.A) (6), la solubilidad en urea-bisulfito (S.U-B) (7) y el contenido de ácido cisteico (Ac. Cist.) (8). El grado de blanco (W) y el índice de amarillo (I.A.) se midieron de acuerdo con la técnica descrita anteriormente (9), siendo importante recordar que cuanto, mayor es el valor W, menos blanca es la lana.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### PARAMETROS DE LAS LANAS PRETRATADAS CON HTAB

En la tabla I puede apreciarse que el pretratamiento de la lana sin HTAB a los pH indicados, apenas modifica los parámetros ópticos de la lana original. En presencia del tensioactivo catiónico, los pretratamientos a pH 9 y 10 ocasionan una disminución del orden de 2,5 unidades en el valor W. El índice de amarillo permanece casi constante a pH 10 y 11 y disminuye unas 2 unidades en el pretratamiento a pH 9. Estas pequeñas variaciones podrían atribuirse a un ligero efecto de lavado por parte del tensioactivo, desapareciendo este efecto al aumentar la alcalinidad del pretratamiento (amarilleamiento de la fibra).

La aplicación de los pretratamientos alcalinos no modifica la solubilidad alcalina de la lana original cuando se han realizado en ausencia de HTAB. En presencia de este producto se presenta cierta disminución de la solubilidad en álcali, sobre todo a pH 11.

En cuanto a la solubilidad en urea-bisulfito se observa que los pretratamientos en ausencia de HTAB no producen ninguna modificación en el valor de la lana origi-

nal, y que la presencia de este tensioactivo en el baño ocasiona una disminución muy acusada sobre todo a pH 11. Teniendo en cuenta los pH de los pretratamientos, no parece lógico que en ausencia de tensioactivo no resulte modificado el valor de la solubilidad en urea-bisulfito. A este respecto cabe indicar que tanto los tratamientos como los ensayos de solubilidad se han repetido y se han obtenido los mismos resultados. Por otra parte, los valores del pH final (8,3; 8,9 y 9,5) de los baños de pretratamiento son notablemente más bajos que los iniciales, 9, 10 y 11, y más bajos todavía cuando el pretratamiento se ha realizado en presencia de HTAB. Esta última circunstancia confirma la influencia decisiva que la presencia del tensioactivo catiónico ejerce en el descenso de la solubilidad en urea-bisulfito. Ello podría interpretarse en el sentido de que a pH alcalino, el tensioactivo se fija sobre los iones  $\text{—COO}^-$  de la lana ocasionando un aumento en la carga positiva neta de la proteína, lo cual facilitaría el acceso de los grupos  $\text{OH}^-$  al enlace disulfuro.

## PARAMETROS DE LAS LANAS BLANQUEADAS DESPUES DEL PRETRATAMIENTO

En cuanto a los parámetros ópticos de las lanas blanqueadas, se observa en la Tabla II que el valor W es el mismo para la lana no pretratada, para las lanas pretratadas a diferentes pH con o sin HTAB, y para la lana blanqueada incorporando este producto al baño de blanqueo.

La solubilidad alcalina de las lanas blanqueadas parece aumentar ligeramente con el pH del pretratamiento, sobre todo cuando éste se ha realizado en ausencia de HTAB.

En cuanto a la solubilidad en urea bisulfito, se observa que, después de blanqueadas, las lanas pretratadas sin HTAB presentan la misma solubilidad que la lana blanqueada sin haber experimentado ningún pretratamiento. Por su parte, el pretratamiento con HTAB conduce a lanas blanqueadas con una solubilidad en urea bisulfito más bajas, y tanto más cuanto mayor es el pH del baño de pretratamiento. También se puede indicar que la incorporación del tensioactivo al baño del blanqueo ocasiona una disminución muy importante de este parámetro.

El contenido de ácido cisteico de las lanas blanqueadas es independiente del pH del baño de pretratamiento, pero se observa que las lanas pretratadas en presencia del tensioactivo presentan un contenido de este aminoácido superior en unas 0,2 unidades al de las lanas pretratadas sin HTAB y después blanqueadas. Por otra parte, se observa que las lanas blanqueadas en presencia de HTAB, procedente del pretratamiento o incorporado en el mismo baño de blanqueo, poseen un contenido de ácido cisteico similar y del orden del 2%. Las lanas, pretratadas o no, blanqueadas sin HTAB presentan todas un contenido de ácido cisteico también similar y del orden del 1,8%.

De la consideración conjunta de los valores de la solubilidad en urea-bisulfito y del contenido de ácido cisteico de las lanas blanqueadas se deduce que el tensioactivo catiónico favorece un doble ataque al enlace disulfuro, de modo que aumenta la reticulación estable a la sulfitólisis que se produce en el ensayo de solubilidad en urea-bisulfito y la formación de ácido cisteico. Uno y otro ataque serían consecuencia de que el producto catiónico se fijaría sobre los iones  $\text{—COO}^-$  de la lana ocasionando un aumento de la carga positiva neta de la proteína y facilitando el acceso del ión  $\text{HO}_2^-$  al enlace disulfuro. Por su parte, el aumento de reticulación compensaría ampliamente el aumento de la solubilidad en álcali que cabría esperar del ligero aumento del contenido de ácido cisteico.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en trabajos anteriores (3) (4), los resultados de este trabajo permiten proceder a una interpretación global de la acción

de los tensioactivos iónicos en el ataque al enlace disulfuro que se produce en el blanqueo de la lana con peróxido de hidrógeno. Concretando, parece deducirse que estos agentes tensioactivos facilitan (catiónicos) o entorpecen (aniónicos) al acceso del ión peroxhidril oxidante al enlace disulfuro, de modo que los contenidos de ácido cisteico son algo mayores (catiónicos) o algo menores (aniónicos) que cuando se blanquea en ausencia de estos productos.

**TABLA I**  
**Parámetros de las lanas pretratadas.**

HTAB	pH pretratamien- to.	W (%)	I.A. (%)	S.A. (%)	S. U-B (%)	Ac. cisteico(%)
NØ	9	38,1	31,4	13,4	41,2	0,25
	10	37,7	30,0	13,5	41,0	0,22
	11	36,7	30,9	14,0	39,4	0,23
SI	9	35,7	28,3	12,7	27,0	0,22
	10	35,7	30,3	12,7	29,2	0,19
	11	37,8	29,5	10,5	21,1	0,23

**TABLA II**  
**Parámetros de las lanas blanqueadas.**

	HTAB	pH pretrata- miento.	W (%)	I.A. (%)	S.A. (%)	S. U-B (%)	Ac. cisteico (%)
Pretratadas blanqueadas	NO	9	29,7	15,5	28,2	48,3	1,79
		10	29,0	16,3	30,4	47,9	1,78
		11	28,0	15,1	32,1	47,8	1,81
	SI	9	29,9	17,1	29,7	43,7	2,01
		10	29,7	15,3	30,3	41,1	1,95
		11	30,0	14,6	32,0	31,8	2,07
Blanqueada incorporan- do HTAB al baño de blanqueo			29,8	17,1	26,8	30,8	1,98
Blanqueada convencio- nalmente.			29,0	13,6	36,5	47,1	1,82

#### 4. CONCLUSIONES

1. — El pretratamiento de la lana con el tensioactivo catiónico HTAB en medio alcalino conduce a solubilidad en álcali y, sobre todo, en urea-bisulfito más bajas que cuando el mismo pretratamiento ha sido aplicado en ausencia del tensioactivo.
2. — La lana blanqueada conveccionalmente, la lana blanqueada incorporando HTAB al baño de blanqueo y las lanas blanqueadas después de haberlas pretratado con o sin HTAB presentan diferencias muy escasas en sus parámetros ópticos.

3. — Las lanas blanqueadas pretratadas con HTAB presentan la misma solubilidad en álcali, menor solubilidad en urea-bisulfito y menor contenido de ácido cisteico que las lanas blanqueadas que han sido pretratadas en las mismas condiciones pero en ausencia de HTAB.
4. — La lana blanqueada en un baño que contiene HTAB presenta menores solubilidades en álcali y en urea-bisulfito y un contenido de ácido cisteico algo superior que el de la lana blanqueada convencionalmente en ausencia de este producto.
5. — El blanqueo con peróxido de hidrógeno en medio alcalino en presencia del tensioactivo catiónico HTAB favorece el ataque alcalino al enlace disulfuro (menor solubilidad en urea-bisulfito) y el ataque oxidante a este enlace (mayor contenido de ácido cisteico).
6. — Los tensioactivos iónicos parece ser que actúan en el blanqueo de la lana con peróxido de hidrógeno en el sentido de favorecer (catiónicos) o entorpecer (aniónicos) el ataque al enlace disulfuro.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo expresan su agradecimiento a la Wool Foundation por la ayuda económica recibida, al Prof. Cegarra por sus comentarios y a la Srta. M<sup>a</sup> Carmen Escamilla por su ayuda en el trabajo experimental.

## LITERATURA

- (1) Parra y García Domínguez; I.W.T.O. Technical Committee, Rap. n° 15, París, 1976.
- (2) Sánchez Leal, J. Investigación e Información Textil y de tensioactivos. Vol. 20 (1977) pág. 133-147.
- (3) Gacén, Cegarra y Caro; Proceedings of the VI International Wool Textile Research Conference, Vol. 5 Pretoria, 1980.
- (4) Cegarra, Gacén y Caro; I.W.T.O. Rap. n° París, Diciembre 1980.
- (5) Cegarra, Ribé y Gacén; J.S.D.C., 80 (Mars 1964) 123.
- (6) IWTO Technical Committee, Venecia, 1964.
- (7) Lees y Elsworth; Proceedings of the I International Wool Textile Research Conference, Australia 1955, pc 363.
- (8) IWTO Technical Committee, Rap. n° 6 Cannes, 1957.
- (9) Cegarra y Gacén; J.S.D.C., 94 (Mars 1978) 86.